

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP02000067643A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000067643 A

TITLE: POLYMERIZABLE COMPOUND, HIGH MOLECULAR SOLID ELECTROLYTE
USING THE SAME AND ITS APPLICATION

PUBN-DATE: March 3, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKEUCHI, MASATAKA	N/A
UCHIJYOU, SHIYUUICHI	N/A
NISHIOKA, AYAKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHOWA DENKO KK	N/A

APPL-NO: JP10232533

APPL-DATE: August 19, 1998

INT-CL (IPC): H01B001/12, C08F002/00, C08F018/24, H01G009/025, H01M006/18
, H01M010/40, C08L033/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound having high ion conductivity at a room temperature or low temperature, and superior in the processability, the heavy-current characteristic, and the chemical/electrochemical stability by including a specific carbonate group, a polymer of at least one kind of polymerizable compound having a specific polymerizable functional group, and at least one kind of electrolytic salt.

SOLUTION: An electrolyte includes a polymer of at least one kind of polymerizable compounds having a carbonate group represented by a formula I (in the formula, R1 is 1-10C divalent group optionally including a chained, branched or cyclic hetero atom, m is integer of 1-10, and n is integer of 1-1000. When a plurality of R1 exist, they are optionally same or different with each another), and a polymerizable functional group represented by a formula II (in the formula, R2 is a hydrogen atom or a 1-6C alkyl group, and R3 is a divalent group composed of 1-10C chained, branched or cyclic hydrocarbon), and at least one kind of electrolytic salt.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2000-262504

DERWENT-WEEK: 200034

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymer solid electrolytes thermally or
photo=polymerized for batteries or electrical double
layer capacitors - comprises a polymer and an electrolyte
salt

PATENT-ASSIGNEE: SHOWA DENKO KK[SHOW]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0232533 (August 19, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000067643 A	March 3, 2000	N/A	018	H01B 001/12

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000067643A	N/A	1998JP-0232533	August 19, 1998

INT-CL (IPC): C08F002/00, C08F018/24, C08L033/04, H01B001/12,
H01G009/025, H01M006/18, H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000067643A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A new solid polymer electrolyte comprises a polymer and an electrolyte salt. The polymer is given by polymerizing a compound which has a specific carbonate group and a specific polymerizing functional group.

DETAILED DESCRIPTION - A new solid polymer electrolyte comprises a polymer and an electrolyte salt. The polymer is given by polymerizing a compound which has a specific carbonate group of formula (1) and a specific polymerizing functional group of formula (2).

Formula (1-1)-p,

Formula (2-2)-p

R1 = 1-10C group which can contain hetero atoms and has two bonding hands; R2 = H or 1-6C alkyl group; R3 = 1-10C hydrocarbon group having two bonding hands

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a method of producing the solid polymer electrolyte, which comprises putting a polymerizing composition on a

support, and then polymerizing it. The polymerizing composition contains: (A) a polymerizing compound; (B) an electrolyte salt; (C) an organic solvent (optional); and/or (D) an inorganic oxide (optional); (A) has a specific carbonate group of formula (1) and a specific polymerizing functional group of formula (2).

USE - For batteries or electrical double layer capacitors.

ADVANTAGE - The new electrolyte provides rechargeable batteries with a higher operating voltage and a higher output current.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

TITLE-TERMS: POLYMER SOLID ELECTROLYTIC THERMAL BATTERY ELECTRIC DOUBLE LAYER

CAPACITOR COMPRISE POLYMER ELECTROLYTIC SALT

DERWENT-CLASS: A85 L03 X12 X16

CPI-CODES: A05-E06B; A12-E06; A12-E07B; L03-B03A; L03-E01C;

EPI-CODES: X12-D01C; X16-A02; X16-B01F;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; D82 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 ; P0862 P0839 F41
F44 D01 D63 ; M9999 M2186 ; M9999 M2813

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q7363 Q7330 ; Q9999 Q7341 Q7330 ; B9999
B3269 B3190

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-080320

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-196002

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-67643

(P2000-67643A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	B 4 J 0 1 1
	18/24		4 J 1 0 0
H 0 1 G 9/025		H 0 1 M 6/18	E 5 H 0 2 4
H 0 1 M 6/18		10/40	B 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-232533

(22) 出願日 平成10年8月19日(1998.8.19)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 武内 正隆

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 内藤 秀一

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100081086

弁理士 大家 邦久 (外1名)

最終頁に続く

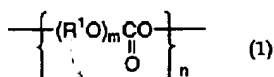
(54) 【発明の名称】 重合性化合物、それを用いた高分子固体電解質及びその用途

(57) 【要約】

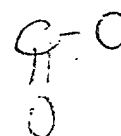
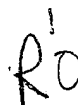
【解決課題】 薄膜とした場合にも強度が良好で、イオン伝導度が高く、加工性、高温特性、大電流特性に優れた高分子固体電解質及びそれを用いた電池、電気二重層コンデンサ、及びそれらの製造方法の提供。

【構成】 (A)一般式(1)で示されるカーボネート基と、一般式(2)で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の熱及び/または活性光線重合性化合物の重合体、及び少なくとも一種の電解質塩を含む高分子固体電解質、(B)その高分子固体電解質を用いた電池(B-1)、電気二重層コンデンサ(B-2)、及び(C)前記高分子固体電解質、電池及び電気二重層コンデンサの製造方法(式中の記号は明細書に記載の通り。)。。

【化1】



$$R^1 = \text{H}10\text{C}$$

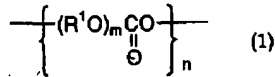


$$m = 1-10$$

【特許請求の範囲】

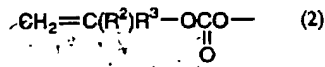
【請求項1】 一般式(1)

【化1】



【式中、R¹は炭素数が1～10の鎖状、分岐状または環状の、ヘテロ原子を含んでもよい2価の基を表わし、mは1～10の整数であり、nは1～1000の整数である。但し、複数存在するR¹は、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。】で示されるカーボネート基と、下記一般式(2)

【化2】



【式中、R²は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表わし、R³は炭素数1から10の鎖状、分岐状または環状の炭化水素からなる2価の基を表わす。】で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物の重合体及び少なくとも一種の電解質塩を含む高分子固体電解質。

【請求項2】 少なくとも一種の有機溶媒を含む請求項1に記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 少なくとも一種の無機酸化物を含む請求項1または2に記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩及び4級ホスホニウム塩の少なくとも一種から選ばれる請求項1に記載の高分子固体電解質。

【請求項5】 有機溶媒がカーボネート系化合物である請求項2に記載の高分子固体電解質。

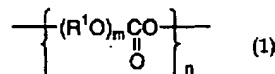
【請求項6】 請求項1乃至5のいずれかに記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電池。

【請求項7】 電池の負極として、リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料、リチウムイオンを吸蔵放出できる無機酸化物、リチウムイオンを吸蔵放出できる無機カルコゲナイド及びリチウムイオンを吸蔵放出できる電導性高分子化合物から選ばれる少なくとも一つの材料を用いることを特徴とする請求項6に記載のリチウム電池。

【請求項8】 イオン伝導性物質を介して分極性電極を配置した電気二重層コンデンサにおいて、イオン伝導性物質が、請求項1乃至5のいずれかに記載の高分子固体電解質であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

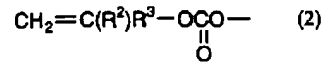
【請求項9】 一般式(1)

【化3】



【式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。】で示されるカーボネート基と、下記一般式(2)

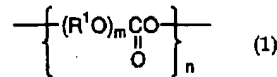
【化4】



【式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。】で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物(A)及び少なくとも一種の電解質塩(B)を必須成分とし、さらに少なくとも一種の有機溶媒(C)及び/または少なくとも一種の無機酸化物(D)を含有していてもよい重合性組成物を支持体上に配置した後、重合性組成物を重合することを特徴とする高分子固体電解質の製造方法。

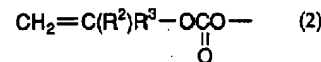
【請求項10】 一般式(1)

【化5】



【式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。】で示されるカーボネート基と、下記一般式(2)

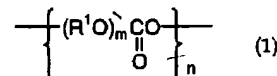
【化6】



【式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。】で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物(A)、及び少なくとも一種の有機溶媒(C)を必須成分とし、さらに少なくとも一種の無機酸化物(D)を含有していてもよい重合性組成物を支持体上に配置した後、重合性組成物を重合し、得られた重合物を電解液と接触させることにより電解質塩(B)を含ませしめることを特徴とする高分子固体電解質の製造方法。

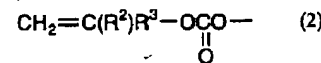
【請求項11】 一般式(1)

【化7】



【式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。】で示されるカーボネート基と、下記一般式(2)

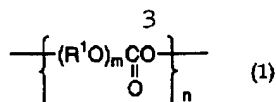
【化8】



【式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。】で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物、及び少なくとも一種の電解質塩を必須成分とし、さらに少なくとも一種の有機溶媒及び/または少なくとも一種の無機酸化物を含有していてもよい重合性組成物を電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、重合性組成物を重合することを特徴とする電池の製造方法。

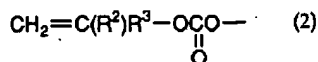
【請求項12】 一般式(1)

【化9】



〔式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。〕
で示されるカーボネート基と、下記一般式(2)

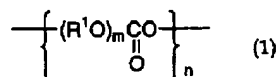
【化10】



〔式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。〕
で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物、及び少なくとも一種の有機溶媒を必須成分とし、さらに少なくとも一種の無機酸化物を含有してもよい重合性組成物を電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、重合性組成物を重合し、得られた重合物を電解液と接触させることにより電解質塩を含浸させることを特徴とする電池の製造方法。

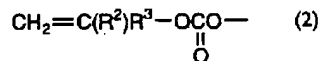
【請求項13】 一般式(1)

【化11】



〔式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。〕
で示されるカーボネート基と、下記一般式(2)

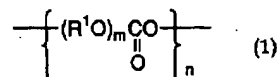
【化12】



〔式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。〕
で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物、及び少なくとも一種の電解質塩を必須成分とし、さらに少なくとも一種の有機溶媒及び／または少なくとも一種の無機酸化物を含有してもよい重合性組成物を電気二重層コンデンサ構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、重合性組成物を重合すること
を特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

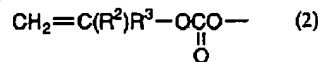
【請求項14】 一般式(1)

【化13】



〔式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。〕
で示されるカーボネート基と、下記一般式(2)

【化14】



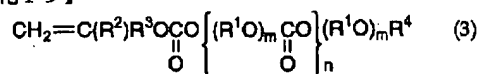
〔式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。〕
で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物、及び少なくとも一種の有機溶媒を必須成分とし、さらに少なくとも一種の無機酸化物を含有してもよい重合性組成物を電気二重層コンデンサ構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、重合性組成物

4

を重合し、得られた重合物を電解液と接触させることにより電解質塩を含浸させることを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

【請求項15】 一般式(3)

【化15】



〔式中、R¹は炭素数が1～10の鎖状、分岐状または環状の、ヘテロ原子を含んでいてもよい2価の基を表わし、R²は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表わし、R³は炭素数1から10の鎖状、分岐状または環状の炭化水素からなる2価の基を表わし、R⁴は鎖状、分岐状または環状の、ヘテロ原子を含んでいてもよい有機基を表わし、mは1～10の整数であり、nは2～1000の整数である。但し、複数存在するR¹は、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。〕で示される重合性化合物。

【発明の詳細な説明】

20 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は各種電気化学素子に有用な、カーボネート基を主成分とする高分子化合物と電解質塩とを含む高イオン伝導性の高分子固体電解質及びその製造方法、その高分子固体電解質を用いた電池及びその製造方法、並びにその高分子固体電解質を用いた電気二重層コンデンサ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アイオニクス分野でのダウンサイジング、全固体化という流れの中で、従来の電解質溶液に代わる新しいイオン伝導体として、固体電解質を用いた全固体一次電池や二次電池及び電気二重層コンデンサ等の電気化学素子への応用が盛んに試みられている。すなわち、従来の電解質溶液を用いた電気化学素子では、部品外部への液漏れあるいは電極活物質の溶出などが発生しやすいために長期信頼性に問題があるのに対して、固体電解質を用いた製品はそのような問題がなく、また薄型化することも容易である。さらに固体電解質は耐熱性にも優れており、電池などの製品の作製工程においても有利である。

【0003】特に高分子化合物を主成分とした高分子固体電解質を使用したものは、無機物に比較して、電池の柔軟性が増し、種々の形状に加工できるというメリットがある。しかしながら、これまで検討されてきているものでは、高分子固体電解質のイオン伝導度が低いため、取り出し電流が小さいという問題を残していた。

【0004】一般的に検討されている高分子固体電解質のイオン伝導度は、室温における値で10⁻⁴～10⁻⁵ S/cm位まで改善されているものの、液体系イオン伝導性物質に比較するとおおよそ2桁以上低いレベルにとどまっている。また、0℃以下の低温になると、一般に極端に

イオン伝導性が低下する。さらに、これらの固体電解質を電池や電気二重層コンデンサ等の素子の電極と複合して組み込む場合や、これらの固体電解質を薄膜にして電池や電気二重層コンデンサ等の素子に組み込む場合、電極との複合化や接触性確保等の加工技術が難しく製造工程にも問題点があった。

【0005】米国特許4792504号にはポリ酸化エチレンの連続ネットワーク中に金属塩及び非プロトン性溶剤からなる電解液が含まれた架橋系高分子固体電解質を用いることにより、イオン伝導度が改善されることが提案されている。しかしながら、イオン伝導度は 10^{-4} S/cmとまだ不十分であり、溶剤が添加されているため、膜強度が低下するという問題が生じた。

【0006】特公平3-73081号、米国特許4908283号には、ポリエチレングリコールジアクリレート等のアクリロイル変性ポリアルキレンオキシド/電解質塩/有機溶媒からなる組成物に紫外線等の活性光線を照射し重合時間を短縮する高分子固体電解質の形成方法が開示されている。また、米国特許4830939号、特開平5-109310号にも架橋性のポリエチレン性不飽和化合物/電解質塩/活性光線不活性溶媒からなる組成物を紫外線や電子線等の放射線照射することにより、電解液を含んだ高分子固体電解質を形成する同様の方法が開示されている。これらの系では高分子固体電解質中の電解液を増量したため、イオン伝導度は向上しているが、まだ不十分であり、また膜強度は悪化する傾向にある。

【0007】米国特許5609974号には電解質塩の解離能力を高くする目的で、モノカーボネート側鎖を導入した架橋高分子化合物を用いる高分子固体電解質が開示されているが、カーボネートの導入量が少なく、イオン伝導度、電流特性等、十分な性能が得られない。特開平1-311573号には電気化学装置に用いる高分子固体電解質中の活性水素原子を有さない側鎖を有する高分子の一つとして、メタクリレート末端キャップーポリ(エチレンエーテルカーボネート)を例示しているが、これらはイオン伝導度が不十分で、またメタクリレートの化学的安定性が不十分であるという問題があった。

【0008】特開平9-147912号では同様のメタクリレート末端キャップーポリ(アルキレン(エーテル)カーボネート)とメタクリレート末端キャップーポリエーテルとの共重合体を高分子固体電解質に用いることにより柔軟性と剛直性を併せ持たせて、アルカリ金属電極との密着性、界面抵抗を改善している。しかしながらこれらは前記同様メタクリレートの化学的安定性が不十分であり、耐久性に問題があり、またイオン伝導度も充分でなく、さらにポリエーテル自身の耐久性にも問題があった。

【0009】特開平9-291123号ではアリルカーボネート末端キャップーポリエーテルの重合体を用いることにより機械的強度が高く、高イオン伝導性で化学的、電気化

学的安定性に優れた高分子固体電解質を得ている。しかしながらイオン伝導度がまだ充分でなく、ポリエーテル自身の耐久性に問題があった。

【0010】ソリッド・ステート・アイオニクス、1982年、第7号、75頁には高分子固体電解質であるLiC10₄/ポリエチレンオキシド複合体にさらにアルミナ粒子を複合させることにより、イオン伝導度が低下することなく高分子固体電解質の強度改善が達成できることが報告されている。また、特開平6-140052号には、ポリアルキレンオキシド/イソシアネート架橋体/無機酸化物複合体に非水電解液を含浸させた固体電解質が提案されており、電解液含有高分子固体電解質の強度改善が図られている。しかしながら、これら複合高分子固体電解質では高分子化合物自身の特性が不十分であり、イオン伝導度、加工性、安定性の点で実用化にはまだ問題が残っていた。

【0011】特開昭62-272161号には、シアノエチル化セルロースのような高分子化合物を用いた高分子固体電解質を活性炭電極と組み合わせた電気二重層コンデンサが開示されている。しかしながら、用いる高分子固体電解質のイオン伝導度が不十分であり、また、活性炭電極との複合が難しく、満足できる性能の電気二重層コンデンサは得られていない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、数十 μ m程度の薄膜とした場合にも強度が良好で、室温、低温でのイオン伝導度が高く、加工性、大電流特性、化学的、電気化学的安定性に優れた、各種電気化学素子に有用な重合性化合物及びその重合性化合物より得られる高分子固体電解質及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0013】また、本発明は薄膜化が容易であり、高容量、大電流で作動でき、加工性、信頼性に優れた一次電池及び二次電池及びその製造方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性、信頼性に優れた電気二重層コンデンサ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、カーボネート基及び特定のアリルカーボネート基を有する高分子化合物及び電解質塩を含む高分子固体電解質が、膜強度が良好で、イオン伝導度が高く、加工性に優れ、さらに従来のオリゴオキシアルキレン系に比較して大電流特性、高温特性に優れた高分子固体電解質となることを見出した。また、上記高分子固体電解質を使用することにより、薄膜化が容易であり、高容量、大電流で作動でき、信頼性、安定性に優れた一次電池及び二次電池とすることができると見出した。

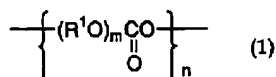
【0015】さらに、上記の高分子固体電解質を用いる

ことによって、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性、信頼性、安定性に優れた電気二重層コンデンサが得られることを見出した。以上の知見に基づいて本発明者らは、以下の(1)高分子固体電解質及びその製造方法、(2)その高分子固体電解質を用いた電池、電気二重層コンデンサ、及びそれらの製造方法、並びに(3)その高分子固体電解質用の高分子化合物の原料として有用な重合性化合物を提供する。

【0016】すなわち本発明は

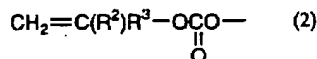
【1】一般式(1)

【化16】



【0017】[式中、R¹は炭素数が1~10の鎖状、分岐状または環状の、ヘテロ原子を含んでもよい2価の基を表わし、mは1~10の整数であり、nは1~1000の整数である。但し、複数存在するR¹は、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。]で示されるカーボネート基と、下記一般式(2)

【化17】



【0018】[式中、R²は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表わし、R³は炭素数1から10の鎖状、分岐状または環状の炭化水素からなる2価の基を表わす。]で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物の重合体及び少なくとも一種の電解質塩を含む高分子固体電解質。

【2】少なくとも一種の有機溶媒を含む前記【1】に記載の高分子固体電解質。

【3】少なくとも一種の無機酸化物を含む前記【1】または【2】に記載の高分子固体電解質。

【4】電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩及び4級ホスホニウム塩の少なくとも一種から選ばれる前記【1】に記載の高分子固体電解質。

【5】有機溶媒がカーボネート系化合物である前記

【2】に記載の高分子固体電解質。

【0019】【6】前記【1】乃至【5】のいずれかに記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電池。

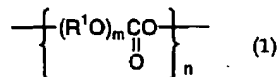
【7】電池の負極として、リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料、リチウムイオンを吸蔵放出できる無機酸化物、リチウムイオンを吸蔵放出できる無機カルコゲナイド及びリチウムイオンを吸蔵放出できる電導性高分子化合物から選ばれる少なくとも一つの材料を用いることを特徴とする前記【6】に記載のリチウム電池。

【8】イオン伝導性物質を介して分極性電極を配置した電気二重層コンデンサにおいて、イオン伝導性物質が、

前記【1】乃至【5】のいずれかに記載の高分子固体電解質であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【0020】【9】一般式(1)

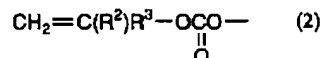
【化18】



【0021】[式中の記号は前記【1】の記載と同じ意味を表わす。]で示されるカーボネート基と、下記一般

式(2)

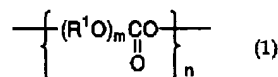
【化19】



【0022】[式中の記号は前記【1】の記載と同じ意味を表わす。]で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物(A)及び少なくとも一種の電解質塩(B)を必須成分とし、さらに少なくとも一種の有機溶媒(C)及び/または少なくとも一種の無機酸化物(D)を含有していてもよい重合性組成物を支持体上に配置した後、重合性組成物を重合することを特徴とする高分子固体電解質の製造方法。

【0023】【10】一般式(1)

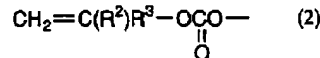
【化20】



【0024】[式中の記号は前記【1】の記載と同じ意味を表わす。]で示されるカーボネート基と、下記一般

式(2)

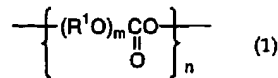
【化21】



【0025】[式中の記号は前記【1】の記載と同じ意味を表わす。]で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物(A)、及び少なくとも一種の有機溶媒(C)を必須成分とし、さらに少なくとも一種の無機酸化物(D)を含有していてもよい重合性組成物を支持体上に配置した後、重合性組成物を重合し、得られた重合物を電解液と接触させることにより電解質塩(B)を含浸させることを特徴とする高分子固体電解質の製造方法。

【0026】【11】一般式(1)

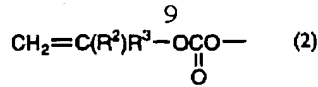
【化22】



【0027】[式中の記号は前記【1】の記載と同じ意味を表わす。]で示されるカーボネート基と、下記一般

式(2)

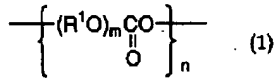
【化23】



【0028】[式中の記号は前記[1]の記載と同じ意味を表わす。]で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物、及び少なくとも一種の電解質塩を必須成分とし、さらに少なくとも一種の有機溶媒及び/または少なくとも一種の無機酸化物を含有していてもよい重合性組成物を電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、重合性組成物を重合することを特徴とする電池の製造方法。

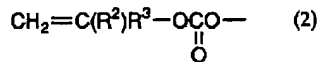
【0029】[12]一般式(1)

【化24】



【0030】[式中の記号は前記[1]の記載と同じ意味を表わす。]で示されるカーボネート基と、下記一般式(2)

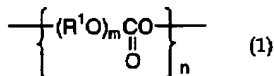
【化25】



【0031】[式中の記号は前記[1]の記載と同じ意味を表わす。]で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物、及び少なくとも一種の有機溶媒を必須成分とし、さらに少なくとも一種の無機酸化物を含有してもよい重合性組成物を電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、重合性組成物を重合し、得られた重合物を電解液と接触させることにより電解質塩を含浸させることを特徴とする電池の製造方法。

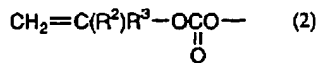
【0032】[13]一般式(1)

【化26】



【0033】[式中の記号は前記[1]の記載と同じ意味を表わす。]で示されるカーボネート基と、下記一般式(2)

【化27】

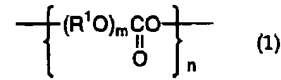


【0034】[式中の記号は前記[1]の記載と同じ意味を表わす。]で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物、及び少なくとも一種の電解質塩を必須成分とし、さらに少なくとも一種の有機溶媒及び/または少なくとも一種の無機酸化物を含有してもよい重合性組成物を電気二重層コンデンサ構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、重合性組成物を重合することを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

10

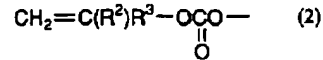
【0035】[14]一般式(1)

【化28】



【0036】[式中の記号は前記[1]の記載と同じ意味を表わす。]で示されるカーボネート基と、下記一般式(2)

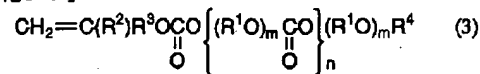
【化29】



【0037】[式中の記号は前記[1]の記載と同じ意味を表わす。]で示される重合性官能基とを有する少なくとも一種の重合性化合物、及び少なくとも一種の有機溶媒を必須成分とし、さらに少なくとも一種の無機酸化物を含有してもよい重合性組成物を電気二重層コンデンサ構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、重合性組成物を重合し、得られた重合物を電解液と接触させることにより電解質塩を含浸させることを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

【0038】[15]一般式(3)

【化30】



[式中、R¹は、炭素数が1~10の鎖状、分岐状または環状の、ヘテロ原子を含んでいてもよい2価の基を表わし、R²は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表わし、R³は炭素数1から10の鎖状、分岐状または環状の炭化水素からなる2価の基を表し、R⁴は鎖状、分岐状または環状の、ヘテロ原子を含んでいてもよい有機基を表わし、mは1~10の整数であり、nは2~1000の整数である。但し、複数存在するR¹は、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。]で示される重合性化合物。

【0039】

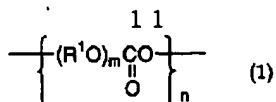
【発明の実施の態様】以下、本発明を詳細に説明する。

【高分子固体電解質】本発明の高分子固体電解質は、基本的には主要構成成分である(a)高分子化合物、及び(b)電解質塩を含んでなる。さらに、(c)有機溶媒、(d)無機酸化物を含んでもよい。以下、各成分について詳述する。

【0040】(a)高分子化合物

本発明の高分子固体電解質の主要構成成分である高分子化合物は非電子伝導性で、各種有機極性溶媒を吸液、保持できるものであり、下記一般式(1)で示されるカーボネート構造を有する架橋及び/または側鎖基が含まれる。

【化31】



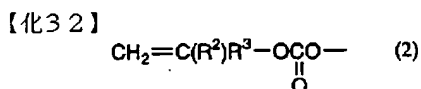
【0041】式中、 R^1 は炭素数が1～10の鎖状、分岐状または環状の、ヘテロ原子を含んでいてもよい2価の基を表わし、 m は1～10の整数であり、 n は1～100の整数である。但し、複数存在する R^1 は同一でも異なってもよい。

【0042】上記一般式(1)で m が10を超えると、高分子化合物中のカーボネート基が少なくなり、誘電率が低下し、電解質塩が解離しにくくなり好ましくない。好ましい m は1～5である。

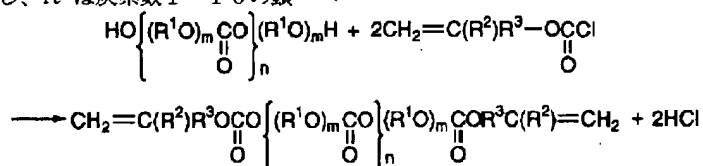
【0043】上記一般式での R^1 の炭素数が10を超えると、高分子化合物中のカーボネート基が少なくなり、誘電率が低下し、電解質塩が解離しにくくなり好ましくない。また、高分子化合物の疎水性が増加し、各種極性溶媒との相溶性が低下し、好ましくない。好ましい R^1 の炭素数は1～4である。

【0044】本発明の高分子固体電解質に用いられる高分子中の一般式(1)で示されるカーボネート基の繰返し数 n は1～1000の範囲であり、3～100の範囲が好ましく、5～50が特に好ましい。

【0045】本発明の高分子固体電解質に用いられる高分子としては、一般式(1)で示されるカーボネート基を有し、さらに下記一般式(2)で示される重合性官能基



【0046】【式中、 R^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表わし、 R^3 は炭素数1～10の鎖状



【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 m 及び n は前記と同じ意味を表わす】。

【0051】ここで一般式(2)で示される官能基を1つしか有さない化合物を用いる場合には、重合して得られる高分子が架橋構造を有しておらず、膜強度不足のため、薄膜にすると短絡する危険が大きい。従って、その場合には、一般式(2)で示される官能基を2つ以上有する重合性化合物と共重合し、架橋させるか、一般式(2)で示される官能基を2つ以上有する重合性化合物から得られる高分子と併用することが好ましい。

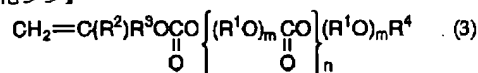
【0052】本発明の高分子固体電解質の構成成分として好ましい高分子化合物は、前記重合性化合物の単独重合体であっても、同一カテゴリーに属する2種以上の共

* 状、分岐状または環状の、ヘテロ原子を含んでいてもよい2価の基を表わし、 x は0または1～10の整数である。】を有する少なくとも一種の重合性化合物を重合することによって得られる。

【0047】本発明の高分子固体電解質に用いられる重合性分子中には、一般式(1)で示されるカーボネート基及び一般式(2)で示される重合性官能基が複数存在し得るが、この場合同一分子中に存在する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m 及び n は同一でも異なってもよい。

【0048】具体的な重合性化合物としては、例えば以下の一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

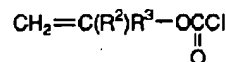
【化33】



【式中、 R^4 は炭素数1～20の鎖状、分岐状または環状の、ヘテロ原子を含んでいてもよい基を表わし、その他の記号は前記と同じ意味を表わす。】

【0049】一般式(1)で示される基と一般式(2)で示される基とを有する重合性化合物を合成する方法に特に制限はないが、例えば、

【化34】



で示されるビニル化合物のクロロホルメート(CF)体と末端にヒドロキシル基を有するカーボネートオールとを以下の様に反応させることにより容易に得ることができる。

【0050】

【化35】

※重合体であっても、あるいは前記重合性化合物の少なくとも一種と他の重合性化合物との共重合体であってもよい。

【0053】前記重合性化合物と共重合可能な他の重合性化合物は、特に制限はないが、例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸 n -ブチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、各種ウレタン(メタ)アクリレート、オキシアルキレン及び/またはオキシフルオロカーボン鎖を有する(メタ)アクリル酸エステル及び/またはウレタン(メタ)アクリレート、カーボネート鎖を有する(メタ)アクリル酸エステル及び/またはウレタン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸フッ素化アルキルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、

13

N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、炭酸ビニレン、(メタ)アクリロイルカーボネート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系化合物、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系化合物、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等のN-ビニルアミド系化合物、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルを挙げることができる。

【0054】これらの中で、好ましいのは(メタ)アクリル酸エステル、ウレタン(メタ)アクリレート、またはオキシアルキレン及び/またはオキシフルオロカーボン鎖を有する(メタ)アクリル酸エステル及び/またはウレタン(メタ)アクリレート、またはカーボネート鎖を有する(メタ)アクリル酸エステル及びウレタン(メタ)アクリレートが用いられる。これらの中で、ウレタン(メタ)アクリレートが重合性という観点で特に好ましい。

【0055】また、本発明の高分子固体電解質に用いる高分子化合物としては、前記重合性化合物の少なくとも一種から得られる重合体及び/または前記重合性化合物を共重合成分とする共重合体と、他の高分子化合物との混合物であってもよい。混合する他の高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリメタクリル(またはアクリル)酸エステル類、ポリスチレン、ポリホスファゼン類、ポリシロキサンあるいはポリシラン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のポリマーが挙げられる。

【0056】前記一般式(1)で示されるカーボネート基を有する高分子由来の構造単位の量は、前記重合性化合物を単独重合するか、その他の共重合成分と共重合するか、さらに他の高分子化合物を混合するかにより、あるいはそれらの種類により異なるため、一概にはいえないが、高分子固体電解質に用いたときのイオン伝導度及び膜強度、耐熱性、電流特性を考慮すると、高分子成分全量に対し50重量%以上含有することが好ましく、さらには70重量%以上含有することが好ましい。

【0057】前記重合性化合物の重合は、官能基であるビニル基の重合性を利用した一般的な方法により行なうことができる。すなわち、前記重合性化合物単独、あるいは重合性化合物と他の前記共重合可能な重合性化合物の混合物に、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド等のラジカル重合触媒、 CF_3COOH 等のプロトン酸、 BF_3 、 AlCl_3 等のルイス酸等のカチオン重合触媒、あるいはブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、リチウムアルコキシド等のアニオン重合触媒を用いて、ラジカル重合、カチオン重合あるいはアニ

14

オン重合させることができる。また、重合性化合物または重合性混合物は膜状等の形に成形後、重合させることも可能である。

【0058】(b)電解質塩

本発明で用いる電解質塩の種類は特に限定されるものではなく、電荷でキャリアーとしたいイオンを含んだ電解質塩を用いればよいが、高分子固体電解質中での解離定数が多いことが望ましく、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiP}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等のアルカリ金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{BF}_4$ 等の4級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 等の4級ホスホニウム塩、 AgClO_4 等の遷移金属塩、あるいは塩酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸等のプロトン酸が好ましい。

【0059】本発明の高分子固体電解質中の電解質塩は複合して用いることができ、その複合比は、高分子の重量に対し、0.1~50重量%が好ましく、1~30重量%が特に好ましい。複合に用いる電解質塩が50重量%以上の比率で存在すると、イオンの移動が大きく阻害され、逆に0.1重量%以下の比率では、イオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなる。

【0060】(c)有機溶媒

本発明の高分子固体電解質中に有機溶媒を添加すると、高分子固体電解質のイオン伝導度がさらに向上するので好ましい。使用できる有機溶媒としては、本発明の高分子固体電解質に用いる一般式(1)で示される有機基を有する化合物との相溶性が良好で、誘電率が大きく、沸点が60℃以上であり、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。

【0061】そのような溶媒としては、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、クラウンエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン等の硫黄化合物、リン酸エステル類等が挙げられる。これらの中で、エーテル類及びカーボネート類が好ましく、カーボネート類が特に好ましい。

【0062】有機溶媒の添加量は、多いほど高分子固体電解質のイオン伝導度が向上する。このため、一般的にはその添加量を増やすことが望ましいが、反面、添加量が多過ぎると高分子固体電解質の機械的強度が低下する。好ましい添加量としては、本発明の高分子固体電解

質に用いる高分子重量の2倍から15倍量で、3倍から10倍量以下が特に好ましい。

【0063】(d)無機酸化物

本発明の高分子固体電解質には各種無機酸化物を添加することが好ましい。無機酸化物の添加により、強度、膜厚均一性が改善するばかりでなく、無機酸化物と高分子間に微細な空孔が生じることになり、電解液中に浸漬した場合には空孔を通じて高分子固体電解質内にフリーの電解液が分散し、強度の改善効果を損ねることなく、イオン伝導度、イオン移動度を増加させることもできる。また、無機酸化物を添加することにより、重合性組成物の粘度が上昇し、高分子と溶媒の相溶性が不十分な場合にもその分離を抑える効果も現われる。

【0064】使用する無機酸化物としては非電子伝導性であり、かつ電気化学的に安定なものが選ばれる。また、イオン伝導性であればさらに好ましい。具体的には α 、 β 、 γ -アルミナ、シリカ、チタニア、マグネシア、ハイドロタルサイト等のイオン伝導性または非電導性セラミックス微粒子が挙げられる。高分子固体電解質中の電解液の保有量を多くし、イオン伝導性、移動度を増加させるという目的では、無機酸化物の比表面積はできるだけ大きいことが好ましく、BET法で $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらには $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。

【0065】このような無機酸化物の結晶粒子径としては、重合性組成物と混合できれば特に限定はないが、平均粒径として $0.001\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ が特に好ましい。また、形状としては球形、卵形、立方体状、直方体状、円筒ないし棒状等の種々の形状のものを用いることができる。無機酸化物の添加量は多すぎると高分子固体電解質の強度やイオン伝導性を低下させたり、成膜がしにくくなるという問題を生じる。好ましい添加量としては、高分子固体電解質に対して50重量%以下であり、0.1から30重量%の範囲が特に好ましい。

【0066】[高分子固体電解質の製造方法] 本発明の高分子固体電解質は、前記重合性化合物の少なくとも一種から得られる重合体、あるいは前記重合性化合物を共重合成分とする共重合体を、例えばフィルム状に形成した後重合し、有機溶媒に溶解した電解質塩と接触させることにより製造するか、または前記重合性化合物とその他の成分とからなる重合性組成物を調製し、例えばフィルム状に形成した後、重合することにより製造することができる。

【0067】後者の方法を具体的に示せば、前記重合性化合物の少なくとも一種とアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩または遷移金属塩のごとき少なくとも一種の電解質塩とを混合し、所望により、他の重合性化合物、可塑剤、有機溶媒及び/または無機酸化物を添加混合した重合性組成物を調製した後、フィルム状等に成形して、前記触媒の存在下あるいは非存在

下に、加熱及び/または活性光線の照射により重合させ、本発明の高分子固体電解質を得る。この方法によれば、加工面での自由度が広がり、応用上の大きなメリットとなる。

【0068】重合時に溶媒を用いる場合の溶媒は、重合性化合物の種類や重合触媒の有無にもよるが、重合を阻害しなければいかなる溶媒でも良く、例えば、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、トルエン等を用いることができる。重合させる温度としては、前記重合性化合物の種類によるが、重合が起こる温度であれば良く、通常は、 0°C から 200°C の範囲で行なえばよい。活性光線照射により重合させる場合には、前記重合性化合物の種類によるが、例えば、ベンジルメチルケタール、ベンゾフェノン等の開始剤を使用して、数mW以上の紫外光または γ 線、電子線等を照射して重合させることができる。

【0069】また、本発明の高分子固体電解質を薄膜フィルムとして使用する場合、フィルム強度を向上させるために、他の多孔性フィルムとの複合フィルムとすることもできる。ただし、複合するフィルムの種類あるいは量によっては伝導度の低下や安定性の悪化を招くので、適したものを選ぶ必要がある。使用するフィルムとしては、ポリプロピレン製不織布やポリエチレン製ネットのような網状ポリオレフィンシート等の多孔性ポリオレフィンシート、セルガード(商品名)等のポリオレフィン製マイクロポラスフィルム、ナイロン不織布等が挙げられ、中でも多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましい。また、その空孔率としては、10～95%程度あればよいが、強度の許す限りできるだけ空孔率の大きいものが良く、好ましい空孔率は40～95%の範囲である。

【0070】複合方法には特に制限がないが、例えば、前記重合性化合物の少なくとも一種、またはこれに少なくとも一種の電解質塩、場合によっては、さらに他の成分を添加混合してなる重合性組成物を多孔性ポリマーフィルムに含浸後、(メタ)アクリロイル系化合物を重合することにより、均一に複合でき、膜厚の制御も簡便である。

【0071】[電池及びその製造方法] 本発明の電池として、薄膜固体二次電池の一例の概略断面図を図1に示す。図中、1は正極、2は高分子固体電解質、3は負極、4a、4bは集電体、5a、5bは絶縁性樹脂封止剤である。本発明の電池の構成において、正極1に金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の電極活物質(正極活物質)を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような電極活物質の中では、充填密度が高く体積容量密度が高くなるという点で、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン等の金属酸化物、硫化モリブデン、硫化チ

タン、硫化バナジウム等の金属硫化物が好ましく、特に酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト等が高容量、高電圧という点から好ましい。

【0072】この場合の金属酸化物や金属硫化物を製造する方法は特に限定されず、例えば、電気化学、第22巻、574頁(1954年)に記載されているような、一般的な電解法や加熱法によって製造される。また、これらを電極活物質としてリチウム電池に使用する場合、電池の製造時に、例えば、 Li_2CoO_2 や Li_xMnO_2 の形でリチウム元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入(複合)した状態で用いることが好ましい。リチウム元素を挿入する方法は特に限定されず、例えば、電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法や、米国特許第4357215号に記載されているように、 Li_2CO_3 の塩と金属酸化物を混合、加熱処理することによって実施できる。

【0073】また柔軟で、薄膜化しやすいという点では、導電性高分子が好ましい。導電性高分子の例としては、ポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリビロジンジール及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレンフェン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン、ポリセレンフェンビニレン、ポリビロジンジールビニレン等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のアニリン誘導体の重合体が特に好ましい。これらの電池あるいは電極において電極活物質として用いられる導電性高分子は、後述のような化学的あるいは電気化学的方法、あるいはその他の公知の方法に従って製造される。

【0074】また、炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、フッ化黒鉛、ピッチ系炭素、ポリアセン等が挙げられる。本発明の電池の負極3に用いる負極活物質としては、アルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料、金属酸化物や導電性高分子化合物のようなアルカリ金属イオンをキャリアとする低酸化還元電位のものをを用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような負極活物質の中では、リチウム金属あるいはリチウム/アルミニウム合金、リチウム/鉛合金、リチウム/アンチモン合金等のリチウム合金類が最も酸化還元電位が低く、かつ薄膜化が可能である点から特に好ましい。また炭素材料もリチウムイオンを吸蔵した場合、低酸化還元電位となり、しかも安定、安全であるという点で特に好ましい。リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレン類等が挙げられる。

【0075】上記負極活物質を用い、アルカリ金属イオンをキャリアーとする電池に用いる場合、高分子固体電解質中の電解質塩としてはアルカリ金属塩を使用する。アルカリ金属塩としては例えば、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 LiI 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等を挙げることができる。

【0076】本発明の電極及び電池の製造方法の一例について説明する。正負極をお互いに接触しないように電池構成用構造体体内に入れ、または支持体上に配置する。例えば、電極の端に適当な厚みのスペーサーまたは予め調製しておいた高分子固体電解質フィルムを介して正極と負極をはり合せて、前記構造体体内に入れ、次に、正極と負極の間に、重合性化合物の少なくとも一種、またはこれに少なくとも一種の電解質塩、場合によっては、さらに他の重合性化合物及び/または可塑剤及び/または溶媒及び/または無機酸化物を添加混合した重合性組成物を注入した後、例えば、加熱及び/または活性光線照射により重合することにより、あるいは、さらに、重合後に必要に応じてポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止することにより、電極と電解質が良好に接触した電池が得られる。

【0077】また、これ以外にも、重合性化合物の少なくとも一種及び溶媒、またはこれに他の重合性化合物及び/または可塑剤及び/または無機酸化物を添加混合した重合性組成物を重合して得られた重合物を介して正極と負極を貼り合わせて、予め電極に含浸させておいた電解液から電解質塩の一部を重合物に移行させることにより電池を製造することも可能である。なお、前記電池構成用構造体あるいは前記支持体はSUS等の金属、ポリプロピレン、ポリイミド等の樹脂、あるいは導電性あるいは絶縁性ガラス等のセラミックス材料であればよいが、特にこれらの材料からなるものに限定されない。また、その形状は筒状、箱状、シート状その他いかなる形状でもよい。

【0078】捲回型電池を製造する場合は、予め調製しておいた高分子固体電解質フィルムを介して、上記正極及び負極をはりあわせ、捲回し、電池構成用構造体体内に挿入後に更に前記重合性組成物を注入し、重合させるという方法も可能である。

【0079】[電気二重層コンデンサ及びその製造方法]次に本発明の電気二重層コンデンサについて説明する。本発明によれば、前記高分子固体電解質を用いることにより、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、また加工性、信頼性に優れた電気二重層コンデンサが提供される。本発明の電気二重層コンデンサの一例の概略断面図を図2に示す。この例は、大きさ約 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 、厚み約 0.5mm の薄型セルで、7a、7bは集電体

であり、集電体の内側には一対の分極性電極6a、6bが配置されており、その間に高分子固体電解質膜8が配置されている。9は絶縁性樹脂封止剤、10はリード線である。

【0080】集電体7a、7bは電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。例えば、各種金属及びその焼結体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げることができる。分極性電極6a、6bは、通常電気二重層コンデンサに用いられる炭素材料等の分極性材料からなる電極であればよい。分極性材料としての炭素材料としては、比表面積が大きければ特に制限はないが、比表面積の大きいほど電気二重層の容量が大きくなり好ましい。例えば、ファーンズブラック、サーマルブラック（アセチレンブラックを含む）、チャンネルブラック等のカーボンブラック類や、椰子がら炭等の活性炭、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法で製造したいわゆる熱分解黒鉛、ポリアセン及びC₆₀、C₇₀を挙げることができる。

【0081】本発明の電気二重層コンデンサの場合に複合に用いる電解質塩の種類は特に限定されるものではなく、電荷キャリアとしたいイオンを含んだ化合物を用いればよいが、高分子固体電解質中での解離定数が大きく、分極性電極と電気二重層を形成しやすいイオンを含むことが望ましい。このような化合物としては、(CH₃)₄NBF₄、(CH₃CH₂)₄NClO₄等の4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、AgClO₄等の遷移金属塩、(CH₃)₄PBF₄等の4級ホスホニウム塩、LiCF₃SO₃、LiPF₆、LiClO₄、LiI、LiBF₄、LiSCN、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、NaCF₃SO₃、NaPF₆、NaClO₄、NaI、NaBF₄、NaAsF₆、KCF₃SO₃、KPF₆、KI等のアルカリ金属塩、パラトルエンスルホン酸等の有機酸及びその塩、塩酸、硫酸等の無機酸等が挙げられる。これらの中で、出力電圧が高く取れ、解離定数が大きいという点から、4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、4級ホスホニウム塩、アルカリ金属塩が好ましい。4級アンモニウム塩の中では、(CH₃CH₂)(CH₃CH₂CH₂CH₂C(H₂)₃NBF₄)のような、アンモニウムイオンの窒素上の置換基が異なっているものが、高分子固体電解質への溶解性あるいは解離定数が大きいという点から好ましい。

【0082】次に本発明の電気二重層コンデンサの製造方法の一例について説明する。分極性電極2枚をお互いに接触しないようにコンデンサ構成用構造体に入れ、

または支持体上に配置する。例えば、電極の端に適当な厚みのスペーサーまたは予め調製しておいた高分子固体電解質フィルムを介して分極性電極をはり合せて、前記構造体に入れ、前記重合性化合物の少なくとも一種、またはこれに少なくとも一種の電解質塩、場合によっては、さらに他の重合性化合物及び／または可塑剤及び／または溶媒及び／または無機酸化物を添加混合した重合性組成物を注入した後、重合することにより、あるいは、さらに、重合後必要に応じてポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止することにより、電極と電解質が良好に接触した電気二重層コンデンサが得られる。本法により、特に薄型電気二重層コンデンサを製造することができる。

【0083】また、これ以外にも、重合性化合物の少なくとも一種及び溶媒、またはこれに他の重合性化合物及び／または可塑剤及び／または無機酸化物を添加混合した重合性組成物を重合して得られた重合物を介して2枚の分極性電極を貼り合わせて、予め分極性電極に含浸させておいた電解液から電解質塩の一部を重合物に移行させることにより電気二重層コンデンサを製造することも可能である。

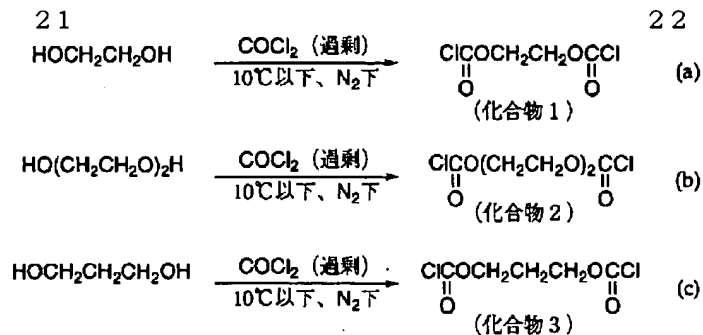
【0084】なお、前記コンデンサ構成用構造体あるいは前記支持体は、SUS等の金属、ポリプロピレン、ポリイミド等の樹脂、あるいは導電性あるいは絶縁性ガラス等のセラミックス材料であればよいが、特にこれらの材料からなるものに限定されるものではなく、また、その形状は、筒状、箱状、シート状その他いかなる形状でもよい。

【0085】電気二重層コンデンサの形状としては、図2のようなシート型のほかに、コイン型、あるいは分極性電極及び高分子固体電解質のシート状積層体を円筒状に捲回し、円筒管状のコンデンサ構成用構造体に入れ、封止して製造された円筒型等であっても良い。捲回型コンデンサを製造する場合は、あらかじめ調製しておいた高分子固体電解質フィルムを介して、上記分極性電極をはりあわせ、捲回し、コンデンサ構成用構造体内に挿入後に更に前記重合性組成物を注入し、重合させるという方法も可能である。

【0086】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示しさらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

【0087】実施例1：化合物1、2及び3の合成【化36】

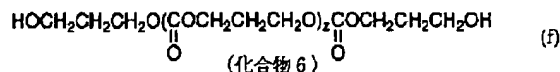
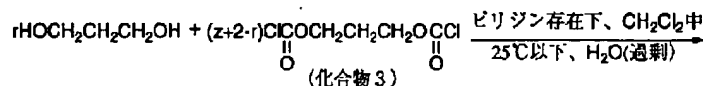
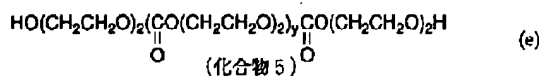
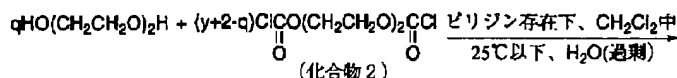
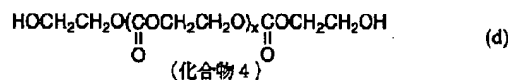
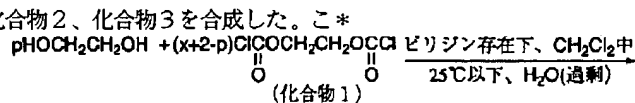


【0088】上記反応式(a)、(b)及び(c)に従い、常法で各種アルキレングリコールに窒素下、10℃以下で過剰のホスゲンガスを吹き込み、約5時間反応させ、各種アルキレングリコールのビスクロロホルメート

*これらの同定はGC-MSで行なった。

【0089】実施例2：化合物1、2、3のオリゴマー化(化合物4、5、6の合成)

【化37】



【0090】上記反応式(d)、(e)及び(f)に従い、常法で実施例1で合成した各種アルキレングリコールビスクロロホルメート体(化合物1、2、3)と各種アルキレングリコールとを、ピリジン存在下、25℃以下、ジクロロメタン中で約6時間反応させた後、過剰の水を加え、残クロロホルメート末端を水酸化し、両末端に水酸基を有するオリゴカーボネート(化合物4、化合物5、化合物6)を合成した。

※【0091】GPC分析により求めた、各オリゴカーボネートの重量平均分子量(Mw)、繰返し数x、y、zの平均は以下の通りであった。

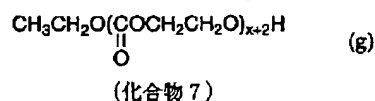
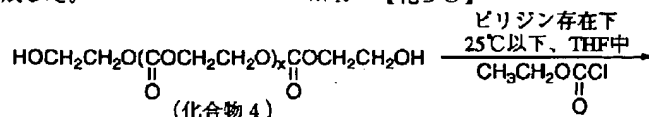
化合物4：Mw 約800、x：約8、

化合物5：Mw 約1500、y：約10、

化合物6：Mw 約1200、z：約10。

【0092】実施例3：化合物7の合成

※40 【化38】



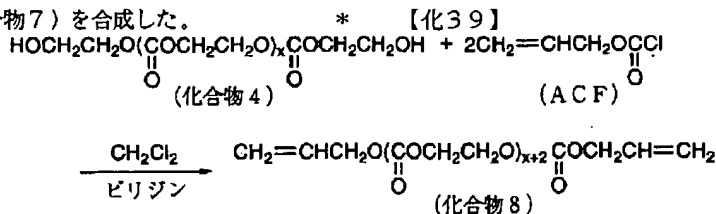
【0093】常法により、上記反応式(g)に従い実施例2で合成したカーボネートオリゴマー(化合物4)の★50

★無水THF溶液中に当モルのエチルクロロホルメートを、ピリジン存在下、25℃以下、徐々に滴下後、約6

23

24

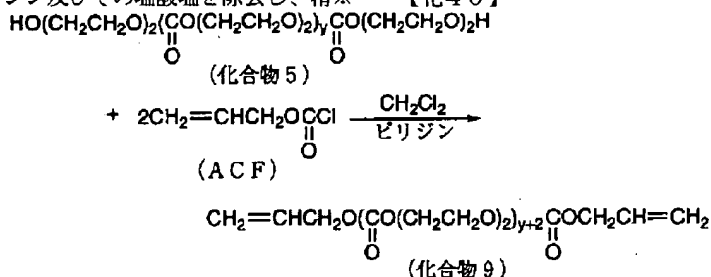
時間反応させることにより、片末端を水酸化化したオリゴカーボネート（化合物7）を合成した。 * 【0094】実施例4：重合性化合物8の合成



【0095】化合物4（平均分子量800）（40.0g）及びACF（アリルクロロホルメート）（13.7g）を窒素雰囲気中でよく精製したジクロロメタン200mlに溶解した後、25℃以下に冷却しながら、8gのピリジンを徐々に加えた。その後、25℃で約3時間反応させ、常法により、ピリジン及びその塩酸塩を除去し、精製することにより、無色生成物を得た。その¹H-NMR、IR及び元素分析の結果から、化合物4とACFは1対2で反応し、化合物8が生成していることがわかった。

10

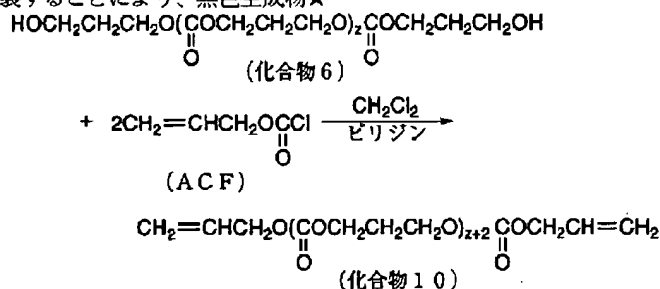
【0096】実施例5：重合性化合物9の合成



【0097】化合物5（平均分子量1500）（75.0g）及びACF（13.75g）を窒素雰囲気中でよく精製したジクロロメタン200mlに溶解した後、25℃以下に冷却しながら、8gのピリジンを徐々に加えた。その後、25℃で約3時間反応させ、常法により、ピリジン及びその塩酸塩を除去し、精製することにより、無色生成物★を得た。その¹H-NMR、IR及び元素分析の結果から、化合物5とACFは1対2で反応し、化合物9が生成していることがわかった。

★

【0098】実施例6：重合性化合物10の合成

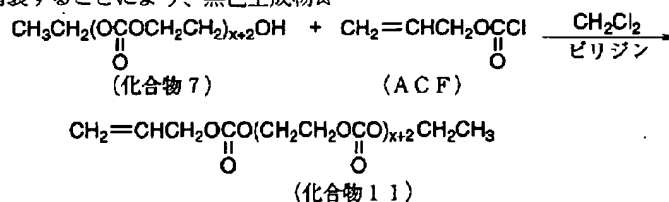


【0099】化合物6（平均分子量1200）（60.0g）及びACF（13.75g）を窒素雰囲気中でよく精製したジクロロメタン200mlに溶解した後、25℃以下に冷却しながら、8gのピリジンを徐々に加えた。その後、25℃で約3時間反応させ、常法により、ピリジン及びその塩酸塩を除去し、精製することにより、無色生成物☆を得た。その¹H-NMR、IR及び元素分析の結果から、化合物6とACFは1対2で反応し、化合物10が生成していることがわかった。

☆

40

【0100】実施例7：重合性化合物11の合成



【0101】化合物7(平均分子量900)(90.0g)及びACF(13.75g)を窒素雰囲気中でよく精製したジクロロメタン200mlに溶解した後、25℃以下に冷却しながら、8gのピリジンを徐々に加えた。その後、25℃で約3時間反応させ、常法により、ピリジン及びその塩酸塩を除去し、精製することにより、無色生成物を得た。その¹H-NMR、IR及び元素分析の結果から、化合物7とACFは1対1で反応し、化合物11が生成していることがわかった。

【0102】実施例8：高分子固体電解質膜の製造(化合物8)

化合物8(2.0g)、エチレンカーボネート(EC)(1.8g)、ジエチルカーボネート(DEC)(4.2g)、LiPF₆(橋本化成製電池グレード)(0.60g)、及び2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド(商品名、ルシリンTPO、BASF社製)(0.050g)をアルゴン雰囲気中でよく混合し、光重合性組成物を得た。この組成物の含水量(カールフィッシャー法)は30ppmであった。この光重合性組成物をアルゴン雰囲気下、PETフィルム上に塗布後、ケミカル蛍光ランプ(三共電気社製、FL20S:BL)を10分照射したところ、EC/DEC系電解液を含浸した重合体(化合物8)フィルムが約30μmの自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 2.0×10^{-3} 、 0.5×10^{-3} S/cmであった。

【0103】実施例9：高分子固体電解質膜の製造(化合物9)

化合物8の代わりに、化合物9(2.0g)を用いた以外は実施例8と同様にして、EC/DEC系電解液を含浸した重合体(化合物9)フィルムを約30μmの自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 1.8×10^{-3} 、 0.4×10^{-3} S/cmであった。

【0104】実施例10：高分子固体電解質膜の製造(化合物10)

化合物8の代わりに、化合物10(2.0g)を用いた以外は実施例8と同様にして、EC/DEC系電解液を含浸した重合体(化合物10)フィルムを約30μmの自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 2.2×10^{-3} 、 0.7×10^{-3} S/cmであった。

【0105】実施例11：高分子固体電解質膜の製造(化合物9+化合物11)

化合物8の代わりに、化合物9(1.0g)と化合物11(1.0g)との混合物を用いた以外は実施例8と同様にして、EC/DEC系電解液を含浸した共重合体(化合物9+化合物11)フィルムを約30μmの自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 2.5×10^{-3} 、 0.8×10^{-3} S/cmであった。

【0106】実施例12：高分子固体電解質複合膜の製造(化合物8+化合物10)

化合物8(0.5g)、化合物10(0.5g)、1000℃熱処理したアルミニウムオキサイドC(日本アエロジル製、結晶粒子径0.013μm、平均二次粒子径約0.1μm(SEM観察)、BET比表面積100m²/g)(0.33g)、EC(1.8g)、DEC(4.2g)、LiPF₆(橋本化成製電池グレード)(0.60g)、及びルシリンTPO(BASF社製)(0.050g)をアルゴン雰囲気中でよく混合し、光重合性組成物を得た。この組成物の含水量(カールフィッシャー法)は35ppmであった。この光重合性組成物をアルゴン雰囲気下、PETフィルム上に塗布後、ケミカル蛍光ランプ(三共電気社製、FL20S:BL)を10分照射したところ、EC/DEC電解液を含浸した共重合体(化合物8+化合物10)/アルミニウムオキサイドC複合フィルムが約30μmの自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 4.0×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} S/cmであった。

【0107】実施例13：高分子固体電解質膜の製造(化合物8+化合物10)

開始剤としてルシリンTPO(0.050g)の代わりに、パーヘキシルPV(日本油脂製)(0.040g)を添加し、アルミニウムオキサイドCを用いない以外は実施例12と同様にして、熱重合性組成物を得た。この組成物の含水量(カールフィッシャー法)は35ppmであった。この熱重合性組成物をアルゴン雰囲気下、PETフィルム上に塗布後、PPフィルムを被覆して、ホットプレート上で70℃、3時間加熱したところ、EC/DEC系電解液を含浸した共重合体(化合物8+化合物10)フィルムが約30μmの自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 3.6×10^{-3} 、 0.81×10^{-3} S/cmであった。

【0108】実施例14：高分子固体電解質複合膜の製造(化合物9)

化合物8、10の代わりに、化合物9(1.0g)を用いた以外は実施例12と同様にして、EC/DEC系電解液を含浸した重合体(化合物9)/アルミニウムオキサイドC複合フィルムを約30μmの自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 4.6×10^{-3} 、 1.2×10^{-3} S/cmであった。

【0109】実施例15：高分子固体電解質複合膜の製造(化合物8+化合物10)

化合物8、10の代わりに、化合物9(1.0g)を用いた以外は実施例12と同様にして、EC/DEC系電解液を含浸した重合体(化合物9)/アルミニウムオキサイドC複合フィルムを約30μmの自立フィルムとして得た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 4.6×10^{-3} 、 1.2×10^{-3} S/cmであった。

【0109】実施例15：高分子固体電解質複合膜の製造(化合物8+化合物10)

LiPF₆に代えて橋本化成製電池グレードLiBF₄ (0.50g)を用いた以外は実施例12と同様にして、光重合性組成物を得た。この組成物の含水量(カールフィッシャー法)は50ppmであった。この光重合性組成物を実施例12と同様にPETフィルム上に塗布及び光照射し、EC/DEC電解液を含浸した共重合体(化合物8+化合物10)/アルミニウムオキシドC複合フィルムを約30μmの自立フィルムとして得た。この固体電解質の25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、 2.0×10^{-3} 、 0.6×10^{-3} S/cmであった。

【0110】実施例16：高分子固体電解質複合膜の製造(化合物8+化合物10)

DEC 4.2gの代わりに、エチルメチルカーボネート(EMC) 4.2gを用いた以外は、実施例12と同様にして光重合性組成物を得た。この組成物の含水量(カールフィッシャー法)は35ppmであった。この光重合性組成物をアルゴン雰囲気下、PETフィルム上に塗布後、ケミカル蛍光ランプを10分照射したところ、EC/EMC系電解液を含浸した共重合体(化合物8+化合物10)/アルミニウムオキシドC複合フィルムが約30μmの自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 4.3×10^{-3} 、 0.810×10^{-3} S/cmであった。

【0111】実施例17：高分子固体電解質複合膜の製造(化合物8+化合物10)

アルミニウムオキシドCの代わりに、500℃熱処理したハイドロタルサイト(KW2200, 協和化学製, 平均粒子径約0.1μm (SEM観察), BET比表面積100m²/g) (0.33g)を用いた以外は、実施例12と同様にして光重合性組成物を得た。この組成物の含水量(カールフィッシャー法)は50ppmであった。この光重合性組成物をアルゴン雰囲気下、PETフィルム上に塗布後、ケミカル蛍光ランプを10分照射したところ、EC/DEC系電解液を含浸した共重合体(化合物8+化合物10)/KW2200複合フィルムが約30μmの自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 3.6×10^{-3} 、 0.7×10^{-3} S/cmであった。

【0112】実施例18：高分子固体電解質複合膜の製造(化合物8+化合物10)

LiPF₆に代えて橋本化成製高純度テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート(TEAB) (1.00g)、溶媒としてEC/DECに代えてプロピレンカーボネート(6.0g)を用いた以外は実施例12と同様にして、光重合性組成物を得た。この組成物の含水量(カールフィッシャー法)は100ppmであった。この光重合性組成物を実施例12と同様に塗布及び光照射し、

PC系電解液を含浸した共重合体(化合物8+化合物10)/アルミニウムオキシドC複合フィルムを約30μmの自立フィルムとして得た。この固体電解質の25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、 9.0×10^{-3} 、 1.5×10^{-3} S/cmであった。

【0113】実施例19：高分子固体電解質膜の製造(化合物8+化合物10)

開始剤としてルシリンTPO (0.050g)の代りに、パーヘキシルPV (日本油脂製) (0.040g)を添加し、アルミニウムオキシドCを用いない以外は実施例18と同様にして、熱重合性組成物を得た。この組成物の含水量(カールフィッシャー法)は120ppmであった。この熱重合性組成物をアルゴン雰囲気下、PETフィルム上に塗布後、PPフィルムを被覆して、ホットプレート上で80℃、1時間加熱したところ、PC系電解液を含浸した共重合体(化合物8+化合物10)フィルムが約30μmの自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 8.5×10^{-3} 、 1.4×10^{-3} S/cmであった。

【0114】実施例20：高分子固体電解質複合膜の製造(化合物8+化合物10)

LiPF₆を使用しない以外は実施例12と同様にして、塩未添加光重合性組成物を得た。この組成物の含水量(カールフィッシャー法)は10ppmであった。この光重合性組成物を実施例12と同様に塗布及び光照射し、EC+DEC系溶媒を含浸した塩未添加の共重合体(化合物8+化合物10)/アルミニウムオキシドC複合フィルムを約30μmの自立フィルムとして得た。このフィルムを1.2M LiPF₆/EC+DEC (重量比3:7)電解液中に約1時間浸漬することにより、フィルム中にLiPF₆塩を後添加した。この塩後添加高分子固体電解質フィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、 4.3×10^{-3} 、 1.2×10^{-3} S/cmであった。

【0115】実施例21：コバルト酸リチウム正極の製造

11gのLi₂CO₃と24gのC₂₀O₄を良く混合し、酸素雰囲気下、800℃で24時間加熱後、粉碎することによりLiC₂₀O₂粉末を得た。このLiC₂₀O₂粉末とアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを重量比8:1:1で混合し、さらに過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約25μmのアルミ箔上に10mm×10mm、約180μmの厚さに塗布成型した。さらに、約100℃で24時間加熱真空乾燥することにより、コバルト酸リチウム正極(75mg)を得た。

【0116】実施例22：黒鉛負極の製造

MCMB黒鉛(大阪ガス製)、気相法黒鉛繊維(昭和電

工(株)製:平均繊維径、 $0.3\mu\text{m}$ 、平均繊維長、 $2.0\mu\text{m}$ 、 2700°C 熱処理品)、ポリフッ化ビニリデンの重量比8.6:0.4:1.0の混合物に過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約 $15\mu\text{m}$ の銅箔上に $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、約 $250\mu\text{m}$ の厚さに塗布成型した。さらに、約 100°C で24時間加熱真空乾燥することにより、黒鉛負極(35mg)を得た。

【0117】実施例23:Liイオン二次電池の製造
アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例22で製造した黒鉛負極($10\text{mm}\times 10\text{mm}$)に電解液(1.2M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$ (3:7))を含浸させたものに、実施例20で調製した塩未添加共重合体(化合物8+化合物10)/アルミニウムオキサイドC複合フィルム($12\text{mm}\times 12\text{mm}$)を貼り合わせ、さらに実施例21で製造したコバルト酸リチウム正極(1)($10\text{mm}\times 10\text{mm}$)に電解液(1.2M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$ (3:7))を含浸させたものを貼り合わせ、さらに集電体(SUS304プレート、 $14\text{mm}\times 14\text{mm}$ 、厚み約 $100\mu\text{m}$)を貼り合わせ、電池端部をエポキシ樹脂で封印し、図1に示される構造の黒鉛/酸化コバルト系Liイオン二次電池を得た。この電池を、 60°C 、 25°C で作動電圧2.75~4.1V、電流0.5mAで充放電を行なったところ、最大放電容量は各々7.2mAh、7.2mAhであった。また、 25°C 、作動電圧2.75~4.1V、充電0.5mA、放電3.0mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は7.0mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は480回であった。

【0118】実施例24:Liイオン二次電池の製造
塩未添加共重合体(化合物8+化合物10)/アルミニウムオキサイドC複合フィルムの代りに、実施例17で製造した高分子固体電解質(化合物8+化合物10)/KW2200複合フィルムを用いた以外は実施例23と同様に、図1に示される構造のLiイオン二次電池を製造した。この電池を、 60°C 、 25°C で作動電圧2.75~4.1V、電流0.5mAで充放電を行なったところ、最大放電容量は各々7.2mAh、7.2mAhであった。また、 25°C 、作動電圧2.75~4.1V、充電0.5mA、放電3.0mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は6.6mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は510回であった。

【0119】実施例25:Liイオン二次電池の製造
アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例22で製造した黒鉛負極($10\text{mm}\times 10\text{mm}$)に電解液(1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (3:7))を含浸させた上に、実施例12で調製した[化合物8+化合物10]/アルミニウムオキサイドC系光重合性組成物を厚み $30\mu\text{m}$ となるように塗布し、アルゴン雰囲気下、ケミカル蛍光ランプを10分照射したところ、電解液を含浸し

た高分子固体電解質(化合物8+化合物10)/アルミニウムオキサイドC複合フィルムを黒鉛負極上に直接形成した。さらに実施例21で製造したコバルト酸リチウム正極($10\text{mm}\times 10\text{mm}$)に電解液(1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (3:7))を含浸させたものを貼り合わせ、さらに集電体(SUS304プレート、 $14\text{mm}\times 14\text{mm}$ 、厚み約 $100\mu\text{m}$)を貼り合わせ、電池端部をエポキシ樹脂で封印し、図1に示される構造の黒鉛/酸化コバルト系Liイオン二次電池を得た。この電池を、 60°C 、 25°C で作動電圧2.75~4.1V、電流0.5mAで充放電を行なったところ、最大放電容量は各々7.2mAh、7.0mAhであった。また、 25°C 、作動電圧2.75~4.1V、充電0.5mA、放電3.0mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は6.6mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は530回であった。

【0120】実施例26:Liイオン二次電池の製造
アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例22で製造した黒鉛負極($10\text{mm}\times 10\text{mm}$)に実施例13で調製した熱重合性組成物を含浸させたものに、実施例17で調製した高分子固体電解質(化合物8+化合物10)/KW2200複合フィルム($12\text{mm}\times 12\text{mm}$)を黒鉛負極上に貼り合わせ、さらに実施例21で製造したコバルト酸リチウム正極($10\text{mm}\times 10\text{mm}$)に実施例13で調製した熱重合性組成物を含浸させたものを貼り合わせ、さらに集電体(SUS304プレート、 $14\text{mm}\times 14\text{mm}$ 、厚み約 $100\mu\text{m}$)を貼り合わせ、電池端部をエポキシ樹脂で封印した。これを 60°C で3時間加熱し、熱重合性組成物を硬化させ、図1に示される構造の黒鉛/酸化コバルト系Liイオン二次電池を得た。この電池を、 60°C 、 25°C で作動電圧2.75~4.1V、電流0.5mAで充放電を行なったところ、最大放電容量は各々7.2mAh、6.6mAhであった。また、 25°C 、作動電圧2.75~4.1V、充電0.5mA、放電3.0mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は4.8mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は320回であった。

【0121】実施例27:活性炭電極の製造
椰子がら活性炭とポリフッ化ビニリデンの重量比9.0:1.0の混合物に過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物をステンレス箔上に $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ の大ききで約 $150\mu\text{m}$ の厚さに塗布した。約 100°C で10時間真空乾燥し、活性炭電極(14.0mg)を得た。

【0122】実施例28:電気二重層コンデンサの製造
アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例27で製造した活性炭電極(14mg) $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ に、電解液(1M $\text{TEAB}/\text{PC}+\text{EC}$ (3:1))を含浸させた電極を二個用意した。次に、実施例18で製造した共重合体(化合物8+化合物10)/アルミニウムオ

31

キサイドC複合フィルム(12mm×12mm)を一方の電極に貼り合わせ、さらにも一枚の電極を貼り合わせ、さらに集電体(SUS304プレート、14mm×14mm、厚み約100μm)を貼り合わせ、図2に示される構造の電気二重層コンデンサを製造した。このコンデンサを、60℃、25℃で作動電圧0~2.5V、電流0.3mAで充放電を行なったところ、最大容量は470mF、470mFであった。また、25℃、2.5mAでの最大容量は400mFで、充放電を50回繰り返してもほとんど容量に変化はなかった。

【0123】実施例29：電気二重層コンデンサの製造
アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例27で製造した活性炭電極(14mg)10mm×10mmに、実施例19で調製した熱重合性組成物を含浸させた電極を二個用意した。次に、実施例18で製造した共重合体(化合物8+化合物10)/アルミニウムオキサイドC複合フィルム(12mm×12mm)を一方の電極に貼り合わせ、さらにも一枚の電極をはり合わせ、さらにリード線を接合したSUS304プレート製集電体(厚み約100μm、14mm×14mm)を貼り合わせ、端部および周囲をエポキシ樹脂で封止後、熱重合性組成物を80℃で3時間加熱重合させることにより、図2に示される構造の電気二重層コンデンサを製造した。このコンデンサを、60℃、25℃で作動電圧0~2.5V、電流0.3mAで充放電を行なったところ、最大容量は430mF、400mFであった。また、25℃、2.5mAでの最大容量は200mFで、充放電を50回繰り返してもほとんど容量に変化はなかった。

【0124】

【発明の効果】本発明のカーボネート基を主成分とする架橋及び/または側鎖基を有する高分子と電解質塩とを含む高イオン伝導性の高分子固体電解質は、膜強度が良好で、イオン伝導度が高く、加工性に優れ、さらに従来のオリゴオキシアルキレン系架橋及び/または側鎖基を有する高分子固体電解質に比較して大電流特性、高温耐久性に優れている。本発明の高分子固体電解質を用いた電池及び電気二重層コンデンサはイオン伝導性物質が固体であるため液漏れの危険はなく長期間安定して使用できるものであり、また、この固体電解質を用いることに

32

より薄型の電池やコンデンサを製造することができる。

【0125】また、本発明の高分子固体電解質を使用することにより、薄膜化が容易であり、高容量で作動でき、長寿命で、大電流特性、高温耐久性、信頼性、安定性、加工性に優れた二次電池が得られる。この二次電池は、全固体型としては高容量、高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性、信頼性に優れた電池であり、ポータブル機器用主電源、バックアップ電源をはじめとする電気製品用電源、電気自動車用、ロードレベリング用大型電源として使用可能である。薄膜化が容易に行なえるため、身分証明書用カード等のペーパー電池としても使用できる。

【0126】さらに、本発明の高分子固体電解質を用いることによって、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、長寿命で、高温耐久性、加工性、信頼性、安定性に優れた電気二重層コンデンサが得られる。本発明の電気二重層コンデンサは、従来のコンデンサに比較して、高電圧、高容量、高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性、信頼性に優れており、このためバックアップ電源だけでなく、小型電池との併用で、各種電気製品用電源として使用可能である。また、薄膜化等の加工性に優れているため、従来の電気二重層コンデンサの用途以外の用途にも期待できる。

【図面の簡単な説明】

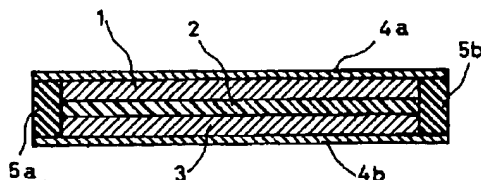
【図1】 本発明による電池の一例である薄型電池の実施例の概略断面図。

【図2】 本発明による電気二重層コンデンサの実施例の概略断面図。

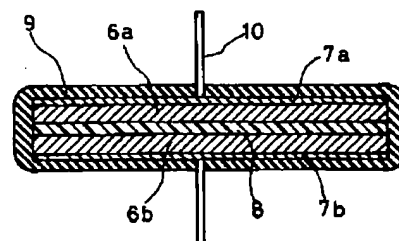
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 高分子固体電解質
- 3 負極
- 4a、4b 集電体
- 5a、5b 絶縁性樹脂封止剤
- 6a、6b 分極性電極
- 7a、7b 集電体
- 8 高分子固体電解質
- 9 絶縁性樹脂封止剤
- 10 リード線

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

)

H 0 1 M 10/40

C 0 8 L 33/04

// C 0 8 L 33/04

H 0 1 G 9/00

3 0 1 G

(72)発明者 西岡 綾子

Fターム(参考) 4J002 BF011 DD026 DD056 DE078

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

DE138 DE148 DE196 DE288

昭和電工株式会社総合研究所内

DG036 DH006 DJ018 ED027

EN136 ET007 EU027 EV207

EW176 GQ00

4J011 GA05 GB08 QA01 QA11

4J100 AG08P AG67P BA02P BA08P

BA15P BA22P CA04 JA43

5H024 AA02 AA03 AA07 AA12 BB08

BB10 BB11 BB18 CC03 FF14

FF15 FF19 FF21 HH00

5H029 AJ03 AJ14 AK02 AK03 AK05

AL06 AL12 AM03 AM07 AM16

BJ03 CJ01 CJ11 CJ22 CJ23

CJ28 EJ12 HJ02 HJ11